Zur

Kenntniss der Amidine

und ihrer

Kondensationsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglichen Landes-Universität zu Rostock

vorgelegt von

Philipp Flatow

aus Znin (Prov. Posen).

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1895.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0019

Die oft beobachtete Thatsache, dass sich Forscher erst einer Körperklasse zuwenden, wenn es ihnen gelingt, eine leichte Darstellungsmethode für dieselbe zu finden, zeigt sich auch bei den substituierten Amidinen. Dieselben waren längst bekannt, jedoch begann ihr eigentliches Studium erst dann, als es Pinner und Klein gelang, sie aus den Imidoaethern in bequemster Weise darzustellen. Zur Entdeckung der Imidoaether führte die Angabe von Beckurts und Otto[1]), dass man aus Nitrilen in absolut alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäure in Gasform leicht Säureester erhalten könne. Diese Notiz veranlasste Klein zum Versuch aus Butylchloralcyanhydrin, Alkohol und Salzsäure den Trichlorvalerolactinsäureester darzustellen. Als er nun die salzsaure alkoholische Lösung von Butylchloralcyanhydrin über Nacht stehen liess, schieden sich in dem verschlossenen Gefässe prachtvolle Nadeln aus. Diese hatten Pinner und Klein genauer untersucht und gefunden, dass sie es mit einer ganz neuen, sehr reaktionsfähigen Körperklasse zu thun hätten. Seit dieser Zeit sind eine ganze Menge von aliphatischen, sowie aromatischen Nitrilen daraufhin untersucht und die Imidoaether derselben, sowie ihre Derivate dargestellt worden. Die Reaktion

[1]) Ber. d. ch. G. IX. p. 1590.

vollzieht sich in folgender Weise: Leitet man in ein gut gekühltes Gemisch gleicher Moleküle eines Nitrils und eines wasserfreien Alkohols trocknes Salzsäuregas, so nimmt das Gemisch schliesslich zwei Moleküle Salzsäure auf und es entstehen sehr oft sogleich in den meisten Fällen aber erst nach mehreren Tagen krystallisierte Körper, welchen man folgende Constitution geben muss:

$$R-C\begin{cases}NH_2\\OR'\\Cl\end{cases} HCl.$$

Diese salzsauren Chloramidoaether sind aber äusserst leicht zersetzlich und gehen unter fortdauernder Salzsäureabspaltung in die salzsauren Imidoaether über:

$$RC\begin{cases}NH_2\\OR'\\Cl\end{cases} HCl = RC\begin{cases}NH\\OR'\end{cases} HCl + HCl.$$

Es sind nämlich die salzsauren Chloramidoaether sehr ähnlich den Amidhalogenen von Engler[1]), Henry[2]), Pinner und Klein[3]). Sie sind von den genannten Forschern durch Addition von zwei Molekülen Halogenwasserstoff zu einem Molekül Nitril, von Wallach[4]) durch Destillation der Amide mit Phosphorpentachlorid dargestellt worden. Die letzteren spalten ebenfalls Salzsäure ab und gehen in die Imidchloride über, die unter abermaliger Abspaltung von Salzsäure sich in die Nitrile wieder zurückverwandeln:

$$RC\begin{cases}NH_2\\Cl_2\end{cases} - HCl = RC\begin{cases}NH\\Cl\end{cases}$$

$$RC\begin{cases}NH\\Cl\end{cases} - HCl = RCN.$$

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 506.
[2]) Bull, soc. chim. (2) VII, 85.
[3]) Ber. d. ch. Ges. X. 1891.
[4]) Annal. der Chem. u. Pharm. 184, 1.

Die salzsauren Salze der Imidoaether zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser in Salmiak und in die den Säuren der Imidoaether entsprechenden Ester:

$$RC\begin{cases}NH\\OR'\end{cases} HCl + H_2O = RC\begin{cases}O\\OR'\end{cases} + NH_4Cl.$$

Durch Erhitzen zerfallen sie in die Säureamide und Alkylchloride:

$$RC\begin{cases}NHHCl\\OR'\end{cases} = RC\begin{cases}NH_2\\O\end{cases} + R'Cl.$$

Aus den salzsauren Salzen sind die freien Imidoaether nur in ziemlich kleiner Zahl dargestellt worden. Sie sind schwache Basen, die entweder unzersetzt destillieren wie z. B. die Imidoaether der niedern Fettsäuren, oder in Nitril und Alkohol zerfallen, wie die Imidoaether der aromatischen Säuren, oder endlich auch in das betreffende Säureamid übergehen.

Diese Imidoaether haben in Folge ihrer grossen Reaktionsfähigkeit als Ausgangsmaterial für die Darstellung einer ganzen Menge von bemerkenswerten Derivaten gedient.

Die wichtigste Reaktion auf die Imidoaether ist die Einwirkung von Ammoniak oder Aminbasen, wodurch einfache und substituierte Amidine entstehen. Bringt man nämlich alkoholisches Ammoniak mit einem salzsauren Imidoaether zusammen, so entsteht zuerst freier Imidoaether und Salmiak.

$$RC\begin{cases}NH\\OR'\end{cases} HCl + NH_3 = RC\begin{cases}NH\\OR'\end{cases} + NH_4Cl.$$

Durch weitere Einwirkung des Ammoniaks auf den freien Imidoaether wird die Estergruppe

abgespalten und durch die Amidgruppe ersetzt und so freies Amidin und Alkohol gebildet:

$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OR'\end{matrix} + NH_3 = R \cdot C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + R'(OH).$$

Das entstandene freie Amidin zerlegt seinerseits als stärkere Base den Salmiak und bildet das salzsaure Salz des Amidins und freies Ammoniak:

$$RC\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NH_4Cl = RC\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} HCl + NH_3.$$

In ganz ähnlicher Weise bilden sich durch Einwirkung von Alkylaminen die substituierten Amidine, und zwar gestaltet sich bei Anwendung von sekundären Aminbasen die Reaktion genau so wie bei Einwirkung von Ammoniak:

$$RC\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + (CH_3)_2NH = RC\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix} + C_2H_5(OH).$$

Etwas anders wirken die primären Amine auf die Imidoaether ein. Hierbei tritt auch die Imidgruppe des Imidoaethers in Reaktion, und, indem der Wasserstoff desselben durch Alkyl ausgetauscht wird, entstehen ebenfalls dialkylierte Amidine aber von anderer Constitution.

Es reagieren also zwei Moleküle der primären Base mit einem Molekyl des salzsauren Imidoaethers:

$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + 2NH_2CH_3 =$$

$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup NCH_3 \\ \diagdown NHCH_3\end{matrix} + NH_3 + C_2H_5OH.$$

Die eben besprochenen substituierten Amidine zeigen, sobald die substituierenden Gruppen der aliphatischen Reihe angehören, starke Basicität, so dass sie den mitentstehenden Salmiak zersetzen und salzsaure Salze bilden. Gehören hingegen die

substituierenden Gruppen der aromatischen Reihe an, so sind die entstehenden Verbindungen schwächere Basen, und man erhält dann nur die freien substituierten Amidine. Diese einander isomeren Körper sind von Pinner[1]) als symmetrische Amidine bezeichnet, wenn sowohl die Imid- als auch die Amidgruppe Alkyle enthalten, dagegen als unsymmetrische benannt worden, wenn nur die Substitution in der Amidgruppe stattfand.

Substituierte Amidine entstehen auch durch Einwirkung von substituierten Hydrazinen auf die Imidoaether.

Die Hydrazine, welche man als primäre Basen betrachten kann, reagieren wie diese und bilden symmetrisch substituierte Amidine. Diese Verbindungen wurden von Pinner mit dem Namen „Azidine“ belegt. So wurde durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Benzimidoaether das Benzenyldiphenylazidin[2]) gewonnen. Folgende Formeln veranschaulichen diesen Prozess:

$$C_6H_5C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases} HCl + C_6H_5NH \cdot NH_2 =$$

$$C_6H_5C\begin{cases}N \cdot NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} + NH_4Cl.$$

$$C_6H_5C\begin{cases}N \cdot NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} + C_6H_5NH \cdot NH_2 =$$

$$C_6H_5C\begin{cases}N \cdot NHC_6H_5\\NH \cdot NHC_6H_5\end{cases} + C_2H_5(OH).$$

Die Amidine leiten sich von den Säureamiden durch Austausch des Sauerstoffs der Carbonylgruppe gegen den Imidrest = NH ab, unterscheiden

---

[1]) Ber. d. chem. G. XVI. 1648.
[2]) Ber. d. chem. G. XVII. 184.

sich jedoch von den Säureamiden wesentlich dadurch, dass sie sehr starke Basen sind.

Von den Amidinen wurde zuerst von Strecker[1]) das Acetamidin, welches er mit Acediamin bezeichnete, aus Acetamid durch Erhitzen im Salzsäurestrom dargestellt. Bei diesem Prozess werden aus zwei Molekülen Acetamid ein Molekyl Essigsäure abgespalten:

$$\left.\begin{matrix} CH_3CONH_2 \\ CH_3CONH_2 \end{matrix}\right\} = CH_3C(NH)NH_2 + CH_3COOH.$$

Im Jahre 1866 fand A. W. Hofmann[2]) eine Darstellungsmethode für substitutierte Amidine, welche aromatische Radikale enthalten. Er stellte dieselben dar, indem er Säureamide oder deren Anilide mit aromatischen Aminen bei Gegenwart von Phosphortrichlorid erhitzte:

$$R \cdot CONHR' + NH_2R'' = R \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NR' \\ \diagdown NHR'' \end{matrix} + H_2O.$$

Mehrere Jahre später stellten Wallach[3]) durch Einwirkung von Amoniak oder Aminbasen auf Imidchloride und Bernthsen[4]) aus Thiamiden und Isothiamiden durch Behandeln mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen Amidine dar.

$$RC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown Cl \end{matrix} + NH_3 = RC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2HCl. \end{matrix}$$

$$R \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup S \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + NH_3 = RC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H_2S$$

$$RC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown SR' \end{matrix} + NH_3 = R \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + R'SH.$$

---

[1]) Annal. d. Ch. und Ph. 103, 328.
[2]) Zeitsch. f. Chem. 1866, 161.
[3]) Annal. d. Ch. u. Ph. 184, 121, 290.
[4]) Annal. d. Ch. u. Ph. 184, 313.

Im Jahre 1878 gab Bernthsen[1]) noch eine Darstellungsmethode von substituierten Amidinen an. Er erhielt dieselben durch Erhitzen von Nitrilen mit primären oder sekundären salzsauren Aminen.

$$RCN + R'NH_2HCl = R \cdot C\begin{cases} NH \\ NHR'HCl. \end{cases}$$

Aber nicht nur durch Alkoholreste kann der Wasserstoff in den Amidinen vertauscht werden, sondern derselbe lässt sich auch durch Hydroxyl, sowie andere organische Radikale ersetzen.

So sind die Oxamidine[2]) $R - C\begin{cases} N(OH) \\ NH_2 \end{cases}$ bekannt.

Diese Körper wurden schon früher von Tiemann[3]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile gewonnen, welchen er den Namen Amidoxime beilegte.

Pinner erhielt die eben genannten Oxamidine durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Amidine und zwar wirkt das Hydroxylamin hier in der Weise, dass es die Imidgruppe als Ammoniak abspaltet und dieselbe durch den Rest N(OH) ersetzt.

$$RC\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + H_2N(OH) = R \cdot C\begin{cases} N(OH) \\ NH_2 \end{cases} + NH_3.$$

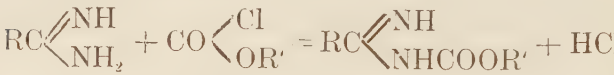
Phenylisocyanat[4]) giebt mit Amidinen Additionsproducte, die sogenannten Diureide:

$$RC\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} CONC_6H_5 \\ CONC_6H_5 \end{matrix} = RC\begin{cases} NCONHC_6H_5 \\ NHCONHC_6H_5. \end{cases}$$

---

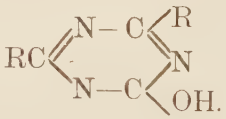
[1]) Bernthsen und Trompetter. Ber. XI, 1756.
[2]) Ber. d. ch. G. XVII, 185.
[3]) Ber. d. ch. G. XVII, 128.
[4]) Ber. d. chem. G. XXII. p. 1608.

Lässt man Chlorkohlensäureester[1]) auf die Amidine einwirken, so entstehen Urethane:



Ein ähnlicher Vorgang zeigt sich, wenn man aromatische Amidine mit Phosgen zusammenbringt. Hierbei verbinden sich zwei Moleküle Amidin mit einem Molekül Chlorkohlenoxyd und bilden zuerst Harnstoffderivate von folgender Zusammensetzung:

Diese Verbindungen gehen aber durch Abspaltung von Ammoniak und Ringschliessung in die Oxykyanidine über:

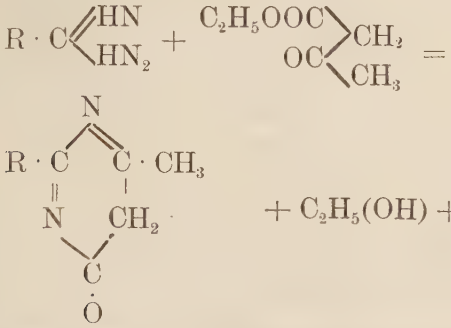


Phenylsenfoel verbindet sich ebenfalls additionell mit den Amidinen und bildet Thioharnstoffe:

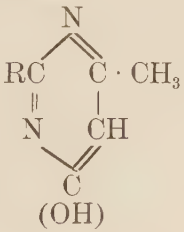
Eine sehr interessante Klasse von Körpern erhielt Pinner[1]) durch Einwirkung von β-Ketonsäureestern auf die Amidine. Bei diesen Versuchen, die zuerst mit dem Acetessigester angestellt wurden, bilden sich durch Austritt von Wasser und

[1]) Pinner: „Imidoaether". Berlin. R. Oppenheim 1892. Sämmtliche diesbezügliche Angaben sind aus diesem Buche geschöpft.

Alkohol unter ringförmiger Bindung Kondensationsproducte:



Aber durch das Verhalten der Körper, dass dieselben sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze bilden, kam Pinner zur Annahme, dass in den neuen Körpern eine Hydroxylgruppe vorhanden sein müsste. Man ist daher gezwungen, eine intramolekulare Umlagerung anzunehmen und dem Körper folgende Formel zu geben.



Diese Körper wurden von ihrem Entdecker Pyrimidine benannt. Pinner legte denselben deshalb diesen Namen bei, weil sie sich vom Pyridin ebenso ableiten lassen, wie letzteres vom Benzol. Während man sich das Pyridin aus dem Benzol entstanden denken kann, indem ein CH durch N vertauscht ist, kann man das Pyrimidin als ein Pyridin ansehen, in dem ein CH, welches zum Stickstoff in Metastellung steht, durch N ersetzt ist.

Wie schon oben bemerkt, geben die Pyrimidine sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze und sind eine grössere Menge von diesen schon dargestellt worden. Während aber die Metallsalze nur sehr schwer in reinem Zustande erhalten werden konnten, hat man fast von allen Pyrimidinen die Säuresalze darstellen können.

Auch sind von mehreren Pyrimidinen Pikrate und Dichromate gewonnen worden.

Mit Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat gekocht, gaben die Pyrimidine Acetylverbindungen, während dieselben mit Bezoylchlorid behandelt die Benzoylderivate der Pyrimidine lieferten.

Diese Verbindungen geben ebenfalls einen Beweis für die Annahme der Hydroxylgruppe in den Pyrimidinen.

Um sauerstofffreie Pyrimidine zu erhalten, wurden dieselben mit Phosphorpentachlorid behandelt. Hierbei wurde die Hydroxylgruppe durch Cl ersetzt und es bildeten sich die Chlorpyrimidine.

Durch Einwirkung von Brom auf die Pyrimidine wurden die Bromoxypyrimidine erhalten. Während aber das Chlor in den Chlorpyrimidinen sowohl durch positive wie negative Reste ersetzt werden kann, ist das Brom in den Bromoxypyrimidinen inactiv.

Durch folgende Arbeit suchte ich einen Beitrag zur weiteren Kenntniss der Amidine und ihrer Derivate zu liefern und habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Pinner das Cumonitril nach dieser Richtung hin untersucht.

Experimenteller Teil.

Bereitung des Ausgangsmaterials.

Das Ausgangsmaterial meiner Arbeit ist das Cumonitril $C_3H_7C_6H_4CN$. Dasselbe wurde aus Cuminaldoxim, welches nach Westenberger[1]) bereitet wurde, und dieses aus Cuminol dargestellt:

Zu einer mit etwas überschüssiger Soda versetzten Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat wurde ein Molekül Cuminol gegeben. Dieses Gemisch wurde einen Tag stehen gelassen und dann ungefähr eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt.

Nach dem Erkalten schieden sich grosse Klumpen von Cuminaldoxim ab, die bequem vermittelst der Saugpumpe abgesaugt werden konnten.

Das Aldoxim besitzt die von Westenberger angegebenen Eigenschaften. Es schmilzt bei 52°, löst sich weder in kaltem noch heissem Wasser, leicht dagegen in Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisiert es in spiessigen Krystallen. Bei der Darstellung von Cuminaldoxim muss auf jedes Molekül Cuminol ein und einhalb Moleküle

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. B. 16, 2994.

Cuminol wurde mir bei meiner Arbeit von Gebr. Schimmel & Co.-Leipzig in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung gestellt. Es sei mir erlaubt, diesen Herren für ihre Liebenswürdigkeit auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Hydroxylaminchlorhydrat genommen werden, weil sonst ein Teil des Cuminols unzersetzt bleibt. Das Cuminol wurde stets vor der Verarbeitung zu Cuminaldoxim mit der gleichen Menge Alkohol versetzt. Die Reaktion geht bei Gegenwart von Alkohol leichter vor sich.

Zur Darstellung des Nitrils aus dem Aldoxim wurde ein Molekül Cuminaldoxim mit zwei Molekülen Essigsäureanhydrid versetzt. Hierbei trat Erwärmung ein. Nach zweitägigem Stehen wurde das Gemisch zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt und nach dem Erkalten mit einer Lösung von Soda übersättigt. Es schied sich ein gelbes Oel ab. Dieses wurde mit Aether aufgenommen, zwei Tage über Chlorcalcium getrocknet, der Aether aus dem Wasserbade abdestilliert und das Nitril durch Destillation gereinigt. Es siedet bei 239°, ist eine stark lichtbrechende, angenehm riechende, farblose, kaum im Wasser lösliche Flüssigkeit. Das Nitril ist bereits von Lets[1]) durch Erhitzen von Cuminsäure mit Rhodankalium und von Field[2]) aus Kaliumcuminat und Bromcyan dargestellt worden.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,089 Subst. ergaben bei t = 16° C.,
B = 755 mm 7,9 CCN = 0,00914899 N = 10,27 % N.
II. 0,152 Subst. gaben bei t = 21° C.
B = 753 mm 12,8 CCN = 0,01443456 N = 9,50 % N.

Formel: $C_{10}H_{11}N$.

Berechnet: 9,65 % N.
Gefunden: I. 10,27 % N.
II. 9,50 % N.

[1]) Ber. d. chem. G. 5, 674.
[2]) Ann. 65, 51.

Salzsaurer Cumenylimidoaethylester.

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}\ HCl.$$

Um aus dem Cumonitril den salzsauren Cumenylimidoaethylester zu erhalten, wurde in ein Gemisch von molekularen Mengen Cumonitril und absoluten Alkohol unter guter Kühlung so lange trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis etwas mehr als ein Molekül Salzsäure absorbiert war. Die leicht bewegliche Mischung ging während des Einleitens von Salzsäure in einen dicken Syrup über und nahm eine rothbraune Farbe an. Die Reaktionsmasse wurde noch mehrere Stunden gut verschlossen gekühlt und nach zwei Tagen, da sie nicht zur Krystallisation neigte, in eine flache Schale gegossen und über Schwefelsäure und Aetznatron im Trockenraum aufbewahrt. Nach ungefähr acht Tagen zeigten sich drusenartige Krystallcomplexe von dünnen Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzten, bis die Masse unter beständiger Salzsäureabgabe in einen dicken Krystallbrei verwandelt war.

Da die salzsauren Imidoaether im Allgemeinen sehr zersetzlich sind, wurde diese Krystallmasse keiner weiteren Reinigung unterzogen. Sie wurde zur vollständigen Trockne gebracht und analysiert.

Analyse:

I. 0,1600 Subst. gaben bei $t = 17^0$ C.,
$B = 752$ mm 9,4 CCN $= 0{,}01079308$ N $= 6{,}74$ % N.

II. 0,318 Subst. gaben 0,195 AgCl $= 0{,}0481$ Cl
$= 15{,}12$ % Cl.

Formel: $C_{12}H_{18}NOCl$.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{12}	= 144	= 63,30 %		
H_{18}	= 18	= 7,91 %		
N	= 14	= 6,15 %	6,74	
O	= 16	= 7,03 %		
Cl	= 35,5	= 15,61 %		15,12
	227,5	= 100,00 %		

Die Reaktion verläuft in bekannter Weise wie folgende Formel zeigt:

$$C_3H_7C_6H_4CN + C_2H_5(OH) + HCl =$$

$$C_3H_7C_3H_4C\begin{matrix}NH\\ OC_2H_5\end{matrix} HCl.$$

Der salzsaure Cumenylimidoaethylester stellt kleine, schwach gelblich gefärbte Nadeln dar, die sich leicht in Alkohol lösen, dagegen in Aether, Benzol und Petroleumaether unlöslich sind.

Mit Wasser zersetzt er sich zu Cuminsäure-aethylester und Salmiak:

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}NH\\ OC_2H_5\end{matrix} HCl + H_2O =$$

$$C_3H_7C_6H_4COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Der salzsaure Cumenylimidoaethylester schmilzt unter Aufschäumen bei 98°. Bei etwas höherer Temperatur wird der Körper wieder fest, um wieder bei 150°, dem Schmelzpunkt von Cuminamid, zu schmelzen.

Er zerfällt beim Erhitzen in Cuminamid und Aethylchlorid:

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}NH\\ OC_2H_5\end{matrix} HCl = C_3H_7C_6H_4CONH_2 + C_2H_5Cl.$$

Versuch zur Darstellung des freien Cumenylimido-aethylester.

Um den freien Cumenylimidoaethylester zu erhalten, wurde das gepulverte salzsaure Salz in eine concentrierte Lösung von Kaliumcarbonat eingetragen. Die entstandene ölige Schicht wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalium getrocknet und der Aether im Exsiccator bei Gegenwart von Paraffin der Verdunstung überlassen.

Es wurde jedoch nicht der freie Imidoaether erhalten, sondern die zurückgebliebenen freien Blättchen erwiesen sich als Cuminamid.

Salzsaurer Cumenylimidopropylester.

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{cases}\diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown OC_3H_7\end{cases} HCl.$$

Zur Herstellung obiger Verbindung wurde in derselben Weise verfahren wie bei dem Cumenylimidoaethylester, nur wurde hier statt Aethylalkohol Propylalkohol angewandt. Der salzsaure Cumenylimidopropylester stellt feine etwas gelb gefärbte Nadeln dar, welche bei 108° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und Petroleumaether.

Analyse:

I. 0,1310 Subst. gaben bei t = 17° C.
B = 750 mm 7,7 CCN = 0,0088165 N = 6,73 % N.

II. 0,1141 Subst. gaben bei t = 21° C.
B = 755 mm 6,8 CCN = 0,00768944 N = 6,73 % N.

III. 0,2130 Subst. gaben 0,1234 AgCl = 0,030527 Cl = 14,33 % Cl.

Formel: $C_{13}H_{20}NOCl$.

Theorie			Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{13}	= 156	= 64,60			
H_{20}	= 20	= 8,28			
N	= 14	= 5,80	6,73	6,73	
O	= 16	= 6,63			
Cl	= 35,5	= 14,99			14,33
	141,5	= 100.00			

Es wurde bei der Analyse ein etwas zu hoher Gehalt an Stickstoff gefunden, weil das Präparat noch Spuren von unzersetztem Nitril enthielt.

Salzsaures Cumenylamidin.

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}\ HCl.$$

Bei der Herstellung des salzsauren Cumenylamidin wurde in folgender Weise verfahren. In eine concentrierte Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol wurde das salzsaure Salz des Cumenylimidoaethylester in kleinen Portionen eingetragen und dafür gesorgt, dass keine Erwärmung stattfand. Diese Mischung wurde einige Tage in verschlossener Flasche bei Seite gestellt, während welcher Zeit der entstandene Salmiak immer mehr und mehr verschwand. Zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemisch am Rückflusskühler eine Stunde erwärmt, nach dem Erkalten filtriert und der Alkohol verdampft. Es wurde eine etwas gelb gefärbte Krystallmasse erhalten. Um diese von den Verunreinigungen zu befreien wurde dieselbe mit Aceton gewaschen und dann getrocknet.

Die Reaktion verläuft in drei Phasen. Zuerst bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf

den salzsauren Cumenylimidoaethylester der freie Imidoaether und Salmiak, dann wird durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Ammoniak auf den freien Imidoaether freies Cumenylamidin und Alkohol gebildet; zum Schluss zersetzt das freie Amidin den Salmiak in Ammoniak und Salzsäure und bildet salzsaures Amidin und Ammoniak:

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix} \cdot HCl + NH_3 =$$

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl$$

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix} + NH_3 =$$

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5(OH)$$

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + NH_4Cl =$$

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} \cdot HCl + NH_3$$

Aus heissem Aceton umkrystallisiert, stellt das salzsaure Cumenylamidin farblose, tafelförmige Krystalle dar, welche bei 190° schmelzen und in Wasser, Alkohol leicht löslich sind, dagegen in Aether, Benzol und Petroleumaether unlöslich.

Analyse:

I. 0,2435 Subst. gaben bei t = 19° C.
B = 769 mm = 30,1 CCN = 0,03502436 N
= 14,38 % N.

II. 0,2234 Subst. gaben 0,1598 AgCl = 0,039530 Cl =
17,69 % Cl.

Formel: $C_{10}H_{15}N_2Cl$.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	= 120	= 60,45		
H_{15}	= 15	= 7,56		
N_2	= 28	= 14,11	14,38	
Cl	= 35,5	= 17,88		17,69
	198,5	= 100,00		

Platindoppelsalz des Cumenylamidins.

$$\left(C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} HCl\right)_2 PtCl_4$$

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Cumenylamidin wurde mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt. Es fiel sofort die Doppelverbindung von oben angegebener Zusammensetzung in gelben Blättchen aus. Dieselben schmelzen bei 210°, sind in Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Wasser und Aether.

Platinbestimmung.

0,1937 Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0513 Pt. = 26,48 % Pt.

Formel: $C_{12}H_{30}N_4PtCl_6$.

Theorie	Versuch
Pt = 26,46	Pt = 26,48

Pikrinsaures Cumenylamidin.

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Versetzt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Cumenylamidin mit einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure, so erhält man einen Niederschlag von pikrinsaurem Cumenylamidin. Krystallisiert man denselben aus heissem Wasser um, so erhält

man feine gelbe Blättchen, welche bei 195° schmelzen. Dieselben sind in kaltem Wasser fast gar nicht löslich, ebenso unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumaether. Dagegen lösen sie sich in heissem Wasser und Alkohol.

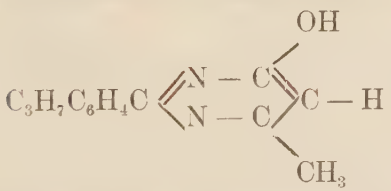
Stickstoffbestimmung.

I. 0,1020 Subst. gaben bei t = 20° C.
B = 756 mm 15,6 CCN = 0,0177528 N = 17,40 % N.
II. 0,1150 Subst. gaben bei t = 16° C.
B = 757 mm 17,3 CCN = 0,02009049 N = 17,50 % N.

Formel: $C_{16}H_{17}N_3O_7$.

Theorie	Versuch	
	I.	II.
N = 17,90	17,40	17,50

p-Isopropylphenyl-methyloxypyrimidin.



Zu einer Lösung von einem Molekül salzsaurem Cumenylamidins wurde etwas über ein Molekül Acetessigester und die zur Freimachung des Amidins erforderliche Menge zehnprocentiger Natronlauge gegeben. Es entstand eine milchige Flüssigkeit. Zu dieser wurde dann so viel Alkohol zugesetzt, bis dieselbe klar wurde. Nach einigen Tagen begann eine Ausscheidung von kleinen Nadeln aus der klaren Lösung. Um eine völlige Abscheidung des Pyrimidins, welches in der alkalischen Flüssigkeit zum Teil gelöst blieb, zu bewirken, wurde die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert. Das p-Isopropylphenyl-methyloxypyrimidin wurde aus

verdünntem Alkohol, in welchem es sich in der Wärme löst, beim Erkalten aber wieder ausfällt, auskrystallisiert. Es stellt ganz kleine farblose Nadeln dar, welche in Wasser und Aether unlöslich sind, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton wie Benzol, ferner auch in Mineralsäuren wie alkalischen Flüssigkeiten. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°.

Analyse:

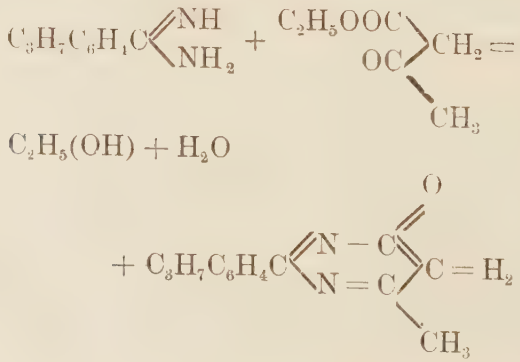
I. 0,1187 Subst. gaben 0,3223 gr. $CO_2 = 0{,}0879$ gr. C, $= 74{,}05\,\%$ C
und 0,0784 gr $H_2O = 0{,}0087$ gr $H = 7{,}32\,\%$ H.

II. 0,1369 Subst. gaben bei $t = 18°$ C.
$B = 758$ mm 14,4 CCN $= 0{,}01658880$ N $= 12{,}11\,\%$ N.

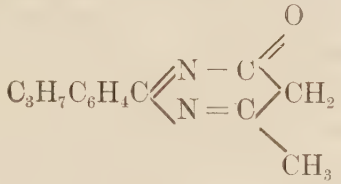
Formel: $C_{14}H_{16}N_2O$.

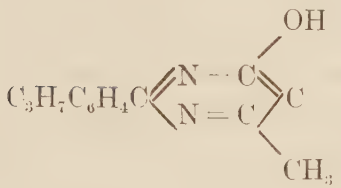
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{14}	= 168 =	73,68	74,05	
H_{16}	= 16 =	7,02	7,32	
N_2	= 28 =	12,28		12,11
O	= 16 =	7,02		
	228 =	100,00		

Der chemische Prozess lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

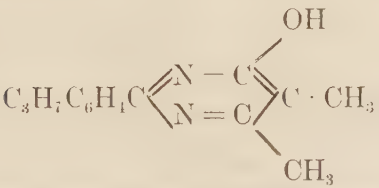


Der Acetessigester hat hier in der Weise reagiert, dass sich unter Austritt von einem Molekül Wasser und Alkohol ein Molekül Acetessigester und Cumenylamidin verbunden und ein Condensationsprodukt gebildet hat. Aus diesem entsteht dann durch intramolekulare Umlagerung das p-Isopropylphenylmethyloxypyrimidin:





p-Isopropylphenyl-dimethyloxypyrimidin.



Zur Darstellung von p-Isopropylphenyl-dimethyloxypyrimidin wurde ein Molekül einer wässrigen Lösung von salzsaurem Cumenylamidin mit einem Molekül Methylacetessigester und so viel Natronlauge, als zur Freimachung des Amidins nötig war, versetzt, einige Tage bei Seite gestellt und dann mit Essigsäure schwach angesäuert. Das Pyrimidin schied sich nach kurzer Zeit der drei aufeinander wirkenden Körper als eine teigartige Masse aus, und nur eine geringe Menge desselben blieb in der

alkalischen Flüssigkeit gelöst, welche dann auch noch auf Zusatz von verdünnter Essigsäure ausfiel. Dieses wurde aus verdünntem Alkohol einige Male umkrystallisiert und stellt so ganz feine lange seidenglänzende Nadeln dar, welche sich in heissem Wasser, warmem Alkohol und Aceton lösen, dagegen unlöslich in Petroleumäther, Benzol und Aether sind. Das p-Isopropylphenyl-dimethyloxypyrimidin schmilzt bei 208 °.

Analyse:

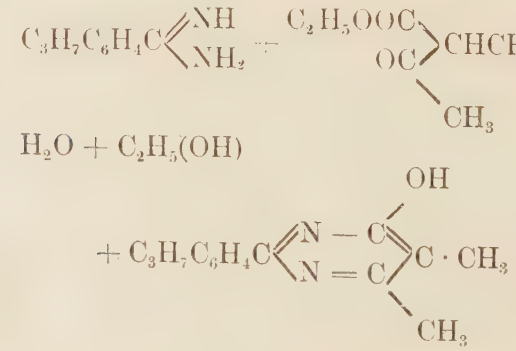
I. 0,0985 Subst. gaben 0.2681 gr CO_2 = 0,0731 gr C = 74,21 % C
und 0,0702 gr H_2O = 0,0078 gr H = 7,91 % H.

II. 0,0729 Subst. gaben bei t = 16 ° C.
B = 748 mm 8.2 CCN = 0,00940704 N = 11,87 % N.

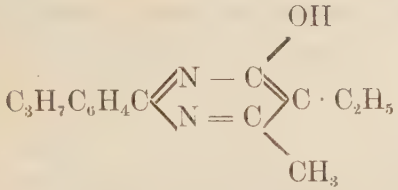
Formel: $C_{15}H_{18}N_2O$.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{15} = 180 =	74,38	74,21	
H_{18} = 18 =	7,44	7,91	
N_2 = 28 =	11,57		11,87
O = 16 =	6,61		
242 =	100,00		

Folgende Gleichung zeigt, in welcher Weise der Prozess vor sich gegangen ist:

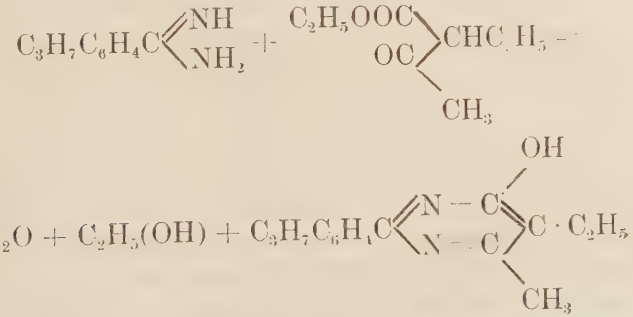


p-Isopropylphenyl-aethylmethyloxypyrimidin.



Aequivalente Mengen Aethylacetessigester, salzsauren Cumenylamidins und Natronlauge wurden in wässriger Lösung zusammengebracht und dann so viel Spiritus hinzugefügt bis eine klare Flüssigkeit entstand. Nach einigen Tagen füllte sich das Gefäss mit kleinen Krystallen an. Dieselben wurden zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und lieferten lange, atlasglänzende, haarförmige Nadeln, welche bei 164° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind. In Salzsäure und verdünnter Natronlauge löst sich das Pyrimidin beim Erwärmen ebenfalls leicht auf.

Der chemische Vorgang wird durch nachstehende Gleichung wiedergegeben:



Analyse:

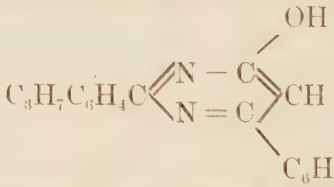
I. 0,1036 Subst. gaben 0,2843 gr CO_2 = 0,0775 gr C = 74,80 % C
und 0,0772 gr H_2O = 0,0085 gr H = 8,20 % H.

II. 0,1040 Subst. gaben bei t = 21 ° C.
B = 749 mm 10,5 CCN = 0,0117768 N = 11,32 % N.

Formel: $C_{16}H_{20}N_2O$.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{16}	= 192 =	75,00	74,80	
H_{20}	= 20 =	7,81	8,20	
N_2	= 28 =	10,94		11,32
O	16	6,25		
	256 =	100,00		

p-Isopropylphenyl-phenyloxypyrimidin.



Zur Darstellung des dem p-Isopropylphenyl-methyloxypyrimidin entsprechenden Derivats in der aromatischen Reihe liess ich auf das Amidin an Stelle von Acetessigester Benzoylessigester einwirken.

Zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Cumenylamidin wurden äquimolekulare Mengen von Benzoylessigaether, Natronlauge und soviel Alkohol, bis die Flüssigkeit klar wurde, hinzugemischt.

Nach mehrtägigem Stehen schied sich das Pyrimidin fast vollständig aus. Um die letzten Reste desselben noch auszufällen, wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert, filtriert und das p-Propylphenyl-phenyloxypyrimidin aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dasselbe stellt sehr lange, dünne, seidenglänzende Nadeln dar, welche bei 227 ° schmelzen.

Das Pyrimidin ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, dagegen in heissem löslich. Ferner

unlöslich in Benzol, Petroleumaether und Aether, in letzterem jedoch beim Erwärmen löslich. Wie im Allgemeinen löst sich auch dieses Pyrimidin in concentrierter Salzsäure wie in Natronlauge beim Erwärmen auf.

Analyse:

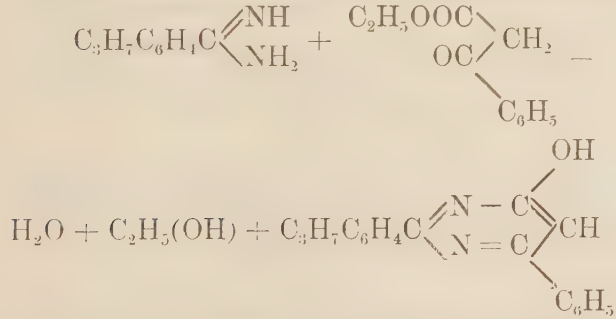
I. 0,1103 Subst. gaben 0,3188 gr CO_2 = 0,08694 gr C = 78,82 % C
und 0,0662 H_2O = 0,0073 gr H = 6,61 % H.

II. 0,1073 Subst. gaben bei t = 19° C.
B = 762 mm 9,2 CCN = 0,01060484 N = 9,88 % N.

Formel: $C_{19}H_{18}N_2O$.

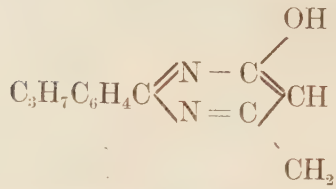
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{19}	= 228 =	78,62	78,82	
H_{18}	= 18 =	6,21	6,61	
N_2	= 28 =	9,65		9,88
O	= 16 =	5,52		
	290 =	100,00		

Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:



Es wurde versucht, das Platindoppelsalz des p-Isopropylphenyl-phenyloxypyrimidins darzustellen, indem das Pyrimidin in concentrierter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt wurde. Es wurde aber nur die unverbundene Substanz wiedergewonnen.

p-Isopropylphenyl-oxypyrimidinessigsaurer Aethylester.



Der Körper von oben angegebener Constitution wurde in folgender Weise gewonnen: Salzsaures Cumenylamidin wurde in wenig Wasser gelöst, zur Freimachung des Amidins die berechnete Menge 33 % Kaliumcarbonatlösung hinzugefügt, und dann mit äquimolekularer Quantität Acetondicarbonsäureester versetzt. Zu dieser milchigen Flüssigkeit wurde soviel Spiritus hinzugemischt, bis dieselbe klar wurde. Nach einigen Tagen schieden sich sternartige Krystalle ab; und, um eine vollständige Fällung des gebildeten Körpers zu erhalten, wurde die Mischung mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, die abgeschiedene Masse abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper stellt lange, feine, seidenglänzende Nadeln dar, welche bei 128° schmelzen.

Der Ester löst sich leicht in Alkalien, warmem Alkohol, heissem Wasser und Aether, dagegen in kaltem Wasser ist er fast unlöslich.

Analyse:

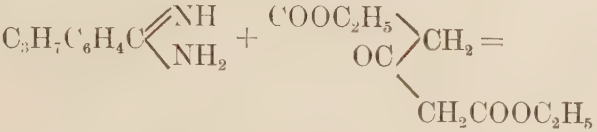
I. 0,1084 Subst. gaben 0,2699 gr $CO_2 = 0{,}0736$ gr C $= 67{,}89$ % C
und 0,0703 $H_2O = 0{,}0078$ gr H $= 7{,}19$ % H.

II. 0,1122 Subst. gaben bei $t = 22°$ C
B = 763 mm 9,5 CCN $= 0{,}0108053$ N $= 9{,}63$ % N.

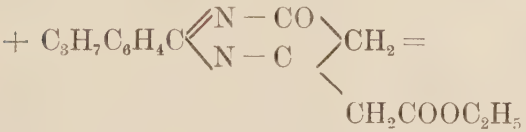
Formel: $C_{17}H_{20}N_2O_3$

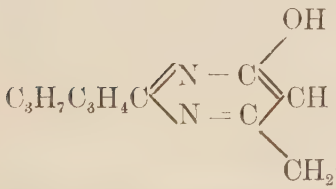
	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{17}	= 204 = 68,00	67,89	
H_{20}	= 20 = 6,67	7,19	
N_2	= 28 = 9,33		9,63
O_3	= 48 = 16,00		
	300 = 100,00		

Folgende Gleichung giebt den Verlauf der Reaction an:



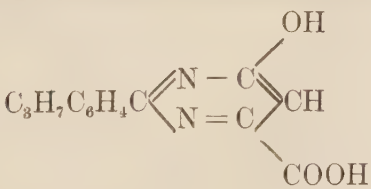
$$H_2O + C_2H_5(OH)$$





Auch hier entstand das Kondensationsprodukt unter Austritt von Wasser und Alkohol.

p-Isopropylphenyl-oxypyrimidincarbonsäure.



Beim Zusammenmischen von äquivalenten Mengen salzsauren Cumenylamidins, zehnprocentiger Natronlauge und Oxalessigesters entstand nach kurzer Zeit eine blaue Flüssigkeit, welche ein dickes blaues Oel absonderte. Nach einigen Tagen wurde diese Mischung mit concentrierter Natronlauge versetzt, in welcher sich die abgeschiedene Masse löste, und einige Tage bei Seite gestellt. Es schieden sich aus der Flüssigkeit Krystalle in Form von kleinen Blättchen ab. Dieselben wurden abgesaugt, aus heissem Wasser umkrystallisiert und analysiert. Die Analyse wie Schmelzpunkt zeigten, dass das schon bekannte Cuminamid mit entstanden war. Das Filtrat, in welchem die p-Isopropylphenyl-oxypyrimidincarbonsäure gelöst war, wurde mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Es schied sich hierbei ein braunes Pulver ab, welches aus Alkohol umkrystallisiert kleine, etwas gefärbte schuppenartige Krystalle lieferte. Dieselben schmelzen bei 266° unter Zersetzung, indem Kohlensäure sich abspaltet. Die Carbonsäure ist in Wasser und Benzol unlöslich, löst sich aber leicht in Eisessig, Aether und Alkohol.

Analyse:

I. 0,1426 Subst. gaben 0,3427 gr $CO_2 = 0,0934$ C $= 65,49\ \%$ C
und 0,0761 gr $H_2O = 0,008455$ gr H $= 5,92\ \%$ H.

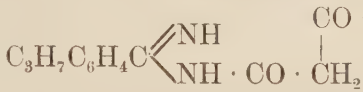
II. 0,1076 Subst. gaben bei t = 24° C.
B = 767 mm 10,4 CCN = 0,0117728 N = 10,94 % N.

Formel: $C_{14}H_{14}N_2O_3$.

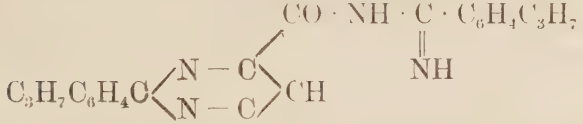
	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{14} = 168 =	65,12	65,49	
H_{14} = 14 =	5,43	5,92	
N_2 = 28 =	10,85		10,94
O_3 = 48 =	18,60		
258 =	100,00		

Wie bei Pinner[1]) bei der Darstellung von analogen Oxypyrimidincarbonsäuren gezeigt hat, vollzieht sich die Reaction in folgender Weise:

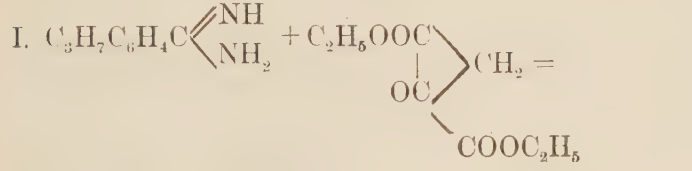
Bei der Einwirkung von Oxalessigaether auf Cumenylamidin entstehen zunächst zwei Verbindungen, und zwar entsteht die eine, das Aethoxalylacetylcumenylamidin,

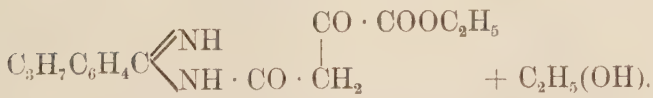


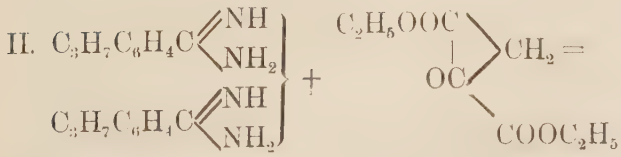
indem ein Molekül Oxalessigaether auf ein Molekül Amidin einwirkt, während die andere, das p-Isopropylphenyl-oxypyrimidincarbonsäurecumenylamidid,



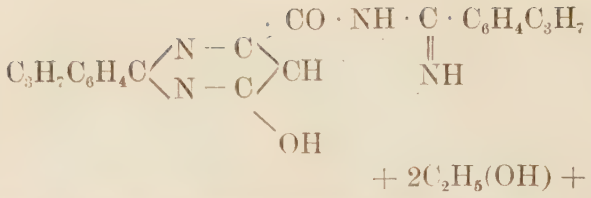
durch Einwirkung von einem Molekül Oxalessigaether auf zwei Moleküle Cumenylamidin, wie folgende Formeln dieses veranschaulichen:





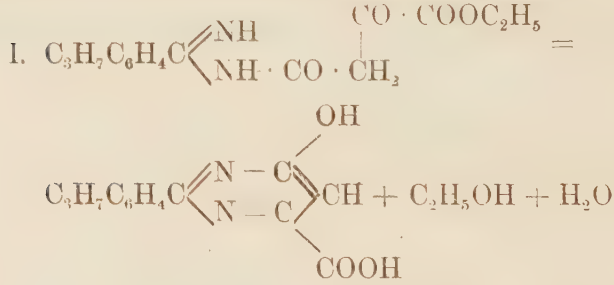


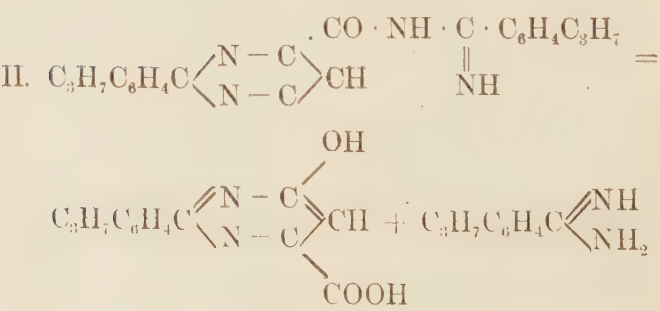
[1]) Pinner „Imidoaether".



Diese beiden entstandenen Körper gehen dann bei Zusatz von concentrierter Natronlauge, indem sie durch diese verseift werden, schliesslich in p-Isopropylphenyl-oxypyrimidincarbonsäure über.

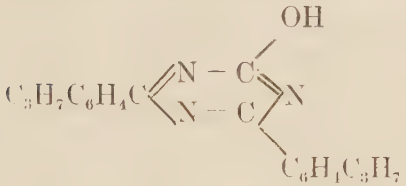
Und zwar liefert die erstgenannte Verbindung, das Aethoxalylacetylcumenylamidin, p-Isopropylphenyl-oxypyrimidincarbonsäure, Alkohol und Wasser, während die andere, das p-Isopropylphenyl-oxypyrimidincarbonsäure-cumenylamidid, bei der Verseifung, p-Isopropylphenyl-oxypyrimidincarbonsäure und Cumenylamidin entstehen lässt:





Dieses freie Cumenylamidin geht bei Gegenwart concentrierter wässriger Alkalien leicht in Cuminamid und Ammoniak über und ist daher bei dieser Reaktion das Mitentstehen von Cuminamid leicht zu erklären:

Di-p-isopropylphenyloxykyanidin.



Zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Cumenylamidin wurden vier Moleküle Natronlauge und dann von einer zwanzigprocentigen Lösung von Kohlenoxychlorid in Toluol soviel hinzugefügt, bis nach kräftigem Umschütteln ein kleiner Druck im Gefäss entstand. Dieses war ein Zeichen dafür, dass genügend Kohlenoxychlorid zur Reaktion zugesetzt war und, dass das überschüssig hinzugegebene Phosgen mit Wasser in Kohlensäure und Salzsäure sich zersetzt hatte. Es entstand ein weisser Niederschlag, welcher von der wässrigen Flüssigkeit und von dem anhaftenden Toluol durch Absaugen getrennt, mit fünfzigprocentigem Alkohol gewaschen und aus Spiritus umkrystallisiert wurde. Es stellt kleine, etwas gelb gefärbte, atlasglänzende Blättchen vor, welche bei 253° schmelzen, in Wasser, Aether und Benzol unlöslich sind, dagegen löslich in heissem Alkohol. Der Process spielt sich hier in folgender Weise ab: Durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf

Cumenylamidin entsteht zunächst der Dicumenylamidinharnstoff:

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases} + COCl_2 =$$

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}$$

$$CO\begin{cases}NH\cdot C(NH)C_6H_4C_3H_7\\NH\cdot C(NH)C_6H_4C_3H_7\end{cases} + 2HCl.$$

Dieser Harnstoff geht dann bei dem weiteren Verlauf der Reaktion durch Abspaltung von Ammoniak und Ringschliessung in das Di-p-isopropylphenyloxyhyanidin über:

$$CO\begin{cases}NH\cdot C(NH)C_6H_4C_3H_7\\NH\cdot C(NH)C_6H_4C_3H_7\end{cases} -$$

$$C_3H_7C_6H_4C\begin{cases}N-C(OH)\\N=C\end{cases}N + NH_3$$

$$C_6H_4C_3H_7$$

Analyse:

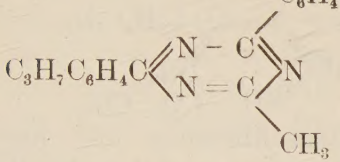
I. 0,1071 Subst. gaben 0,2958 gr CO_2 0,0807 gr C = 75,35 % C
und 0,0687 gr H_2O = 0,0076 gr H = 7,09 % H.

II. 0,1090 Subst. gaben t = 23° C.
B = 756 mm = 12,8 CCN = 0,01434880 N = 13,16 % N.

Formel: $C_{21}H_{23}N_3O$

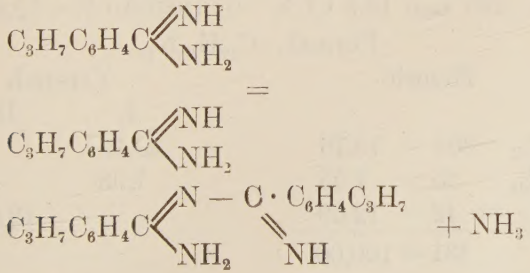
	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{21}	= 252 = 75,68	75,35	
H_{23}	= 23 = 6,91	7,09	
N_3	= 42 = 12,61		13,16
O	= 16 = 4,80		
	333 = 100,00		

Di-p-isopropylphenylmethylkyanidin.

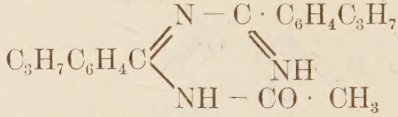


Die Verbindung von obiger Zusammensetzung wurde auf folgende Weise gewonnen: Salzsaures Cumenylamidin wurde mit der äquivalenten Menge geschmolzenen Natriumacetats zusammengerieben, dann mit soviel Essigsäureanhydrid versetzt, dass ein dicker Brei entstand und etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde dieses Gemisch mit Wasser und, um die überschüssige Essigsäure zu binden, mit Natronlauge versetzt und einen Tag bei Seite gestellt. Es hatte sich eine braune Krystallmasse abgeschieden. Diese wurde abgesaugt und aus Spiritus, der mit einer geringen Menge Wasser versetzt war, umkrystallisiert. Das gewonnene Di-p-isopropylphenylmethylkyanidin stellt ganz feine, kleine Nadeln dar, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aether löslich sind und bei 68° schmelzen.

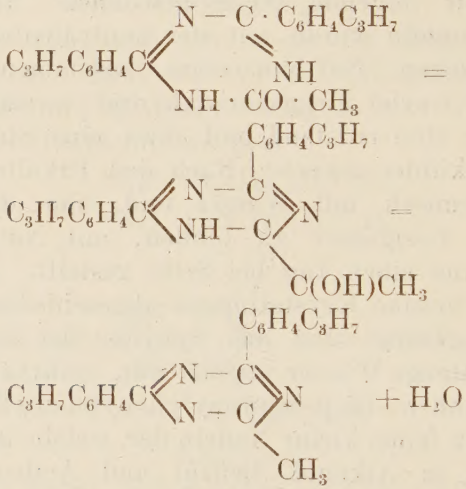
Den Verlauf der Reaktion kann man sich in folgender Weise vorstellen: Zunächst wird aus zwei Molekülen Cumenylamidin ein Molekül Ammoniak abgespalten:



Das so entstandene Imidin geht dann in eine Acetylverbindung über,



welche unter Ringschliessung und nach Wasserabspaltung das Di-p-isopropylphenylmethylkyanidin bildet:



Analyse:

I. 0,1122 Subst. gaben 0,3299 gr CO_2
= 0,0899 gr C = 80,12 % C
und 0,0802 gr H_2O = 0,0089 gr H = 7,93 % H.

II. 0,1467 Subst. gaben bei t = 21 ° C.
B = 760 mm 16,6 CCN = 0,01889910 N = 12,88 % N.

Formel: $C_{22}H_{25}N_3$.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{22}	= 264 = 79,76	80,12	
H_{25}	= 25 = 7,55	7,93	
N_3	= 42 = 12,69		12,88
	331 = 100,00		

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sind in der Zeit von Beginn des Winter-Semesters 1893 bis zum Schlusse des darauf folgenden Sommer-Semesters im chemischen Laboratorium der Königlichen thierärztlichen Hochschule zu Berlin auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Pinner ausgeführt worden.

Berlin, August 1894.

Philipp Flatow.

Es sei mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Pinner für die allzeit freundliche Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.